

PROCESS FOR PRODUCING A CHLORINE DIOXIDE-CONTAINING DISINFECTANT SOLUTION FOR WATER TREATMENT

Publication number: WO9633947

Publication date: 1996-10-31

Inventor: KUEKE FRITZ (DE)

Applicant: KUEKE FRITZ (DE)

Classification:

- international: C02F1/50; A01N59/08; C01B11/02; C02F1/76;
C02F1/50; A01N59/08; C01B11/00; C02F1/76; (IPC1-
7): C01B11/02; C02F1/72; C02F1/76

- european: C01B11/02D2B; C02F1/76

Application number: WO1996DE00772 19960424

Priority number(s): DE19951014612 19950425

Also published as:

EP0822920 (A1)
US6171485 (B1)
EP0822920 (A0)
DE19514612 (A1)
EP0822920 (B1)

more >>

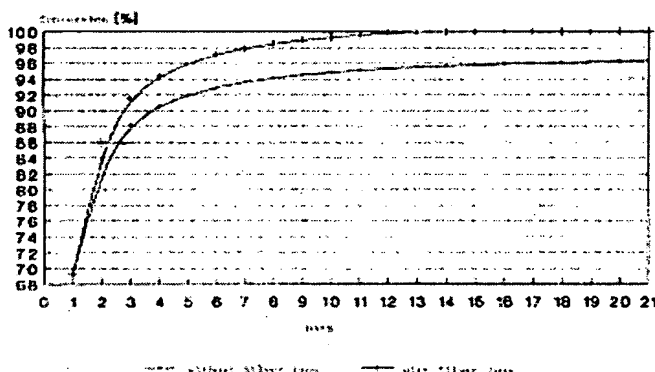
Cited documents:

DE843999
FR1241406
DE920906
US3770646
JP3285801

Report a data error here

Abstract of WO9633947

The present process proceeds from an aqueous reaction solution containing a chlorite and a halogen-free oxidizing agent which is present in an excess of up to double the required stoichiometric amount. The pH of the reaction solution is set at between 5.5 and 9.5, preferably between 6 and 9, and the reaction solution is reacted at ambient temperature until almost all the chlorite has been converted into chlorine dioxide. In this way a chlorine dioxide-containing solution is obtained which is free not only from residual chlorite but also from chlorate and other undesirable by-products and can be used directly as such in water treatment. Preferably an aqueous chlorite solution with a pH of more than 9.5 and an aqueous solution of the oxidizing agent are mixed with one another in order to produce the reaction solution, the pH of the aqueous reaction mixture being adjusted by means of a proton donor present in the oxidizing agent solution. In this way a two-component reaction product is advantageously obtained which need only be mixed in a predetermined ratio in order to produce a fresh chlorate-free chlorine dioxide solution. It is further advantageous to add to the aqueous chlorite solution or aqueous oxidizing agent solution a buffer substance which forms a buffer system which is active between pH 5.5 and pH 9.5 in the reaction mixture, thus further stabilizing the pH set. The preferred presence of at least catalytic amounts of silver ions or ions of other transition



metals in the reaction solution has a positive effect on the conversion of chlorite ions into chlorine dioxide.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Verfahren zur Herstellung einer Chlordioxid enthaltenden
Desinfektionslösung zur Wasseraufbereitung**

Wässrige Lösungen von Chlordioxid finden wegen der hohen Oxidationskraft des Chlordioxid häufige Verwendung in der Wasseraufbereitungstechnik. Das Anwendungsgebiet erstreckt sich dabei von der Desinfektion von Trink- und Badewässern bis zur Aufbereitung von Brauch- und Abwässern. Gegenüber den klassischen oxidierenden Desinfektionsmitteln Chlor und Hypochlorit zeichnet sich Chlordioxid in der Anwendung durch eine hervorragende Ökobilanz aus. So werden beim Einsatz von Chlordioxid nur geringe Mengen von AOX ("Adsorbierbare organische Halogenverbindungen"; Summenparameter für alle an Aktivkohle adsorbierbaren Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen unterschiedlichsten Gefährdungspotentials) und nahezu keine Trihalomethane (THM, Haloforme) gebildet.

Es ist z.B. aus der DE-PS 843 999 bekannt, zur Herstellung von Chlordioxid von einem Chlorit, beispielsweise Natriumchlorit, auszugehen und dieses mit einem Oxidationsmittel, beispielsweise Natriumperoxodisulfat, in wässriger Lösung nach der Summengleichung



zu Chlordioxid aufzuoxidieren. Damit sich eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit ergibt, wird die Reaktionslösung bei diesem bekannten Verfah-

ren, ggfs. mit Hilfe eines Puffers, auf einen pH-Wert von 5 - 9 eingestellt, enthält das Oxidationsmittel im stöchiometrischen Überschuß und kann zur weiteren Beschleunigung der Umsetzung auf bis zu 65° C erhitzt werden. Das sich bildende Chlordioxid wird laufend durch Inertgaseinleitung aus der Reaktionslösung ausgetrieben und in einem Absorptionsturm aufgefangen.

Dieses bekannte Verfahren ergibt zwar bei guten Ausbeuten, bezogen auf das eingesetzte Chlorit, ein Chlordioxid von sehr hoher Reinheit, ist aber in seiner Anwendbarkeit stark beschränkt und - sowohl wegen des hohen apparativen Aufwandes für die Separierung des Chlordioxids als auch wegen der hohen Explosionsgefahr des gasförmigen Chlordioxids - kaum zur großtechnischen Anwendung "vor Ort" geeignet. Andererseits scheidet aber auch die Möglichkeit, auf die Separierung des Chlordioxids zu verzichten und die umgesetzte Reaktionslösung als solche zur Desinfektion zu verwenden, für viele Anwendungsfälle, beispielsweise für die Trinkwasserbehandlung aus, weil diese Lösung noch zuviel restliches Chlorit enthält und außerdem durch giftiges, als Nebenprodukt gebildetes Chlorat verunreinigt ist.

Die Erfindung hat zum Ziel, das bekannte Verfahren nach Art einer "One Pot"-Reaktion so auszugestalten, daß die umgesetzte, das Chlordioxid enthaltende Reaktionslösung unmittelbar als solche zur Desinfektion eingesetzt werden kann und beispielsweise direkt zur Trinkwasserbehandlung geeignet ist. Dieses Ziel wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß eine wässrige Reaktionslösung aus Chlorit und halogenfreiem Oxidationsmittel, welche das Oxidationsmittel bis zum zweifachen der stöchiometrisch erforderlichen Menge enthält und auf einen pH-Wert zwischen 5,5 und 9,5 eingestellt ist, hergestellt und bei Raumtemperatur solange umgesetzt wird, bis das Chlorit zumindest nahezu vollständig zu Chlordioxid umgesetzt ist.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß es durch konsequente Reaktionsführung möglich ist, die Reaktionslösung zu einer Chlordioxidhaltigen Produktlösung umzusetzen, welche praktisch kein restliches Chlorit (im Idealfall gar kein Chlorit) mehr enthält und auch frei von Chlorat und anderen unerwünschten Nebenprodukten ist. Überraschend wurde gefunden, daß dies durch Zusammenwirken mehrerer Faktoren gelingt, nämlich

- möglichst unverzügliche Einstellung des pH-Wertes der Lösung auf einen pH-Wert von 5,5 bis 9,5, vorzugsweise 6 bis 9,
- Oxidationsmittel-Überschuß im molaren Verhältnis von Chlorit zu Oxidationsmittel zwischen 1 und 2, vorzugsweise zwischen 1,75 und 2,
- ausreichend lange Reaktionszeit bei Raumtemperatur.

Handelsübliche Chlorit-Lösungen sind aus Gründen der Lagerstabilität hochalkalisch eingestellt, mit der Folge, daß die Reaktionslösung ohne zusätzliche Maßnahmen (zumindest in einer längeren Anfangsphase) einen pH-Wert von etwa 12 besitzt. Bei einem derartig hohen pH-Wert ist eine Disproportionierung des sich bildenden Chlordioxids in Chlorit und Chlorat unvermeidlich. Es wurde nun gefunden, daß bei pH-Werten unterhalb von 9,5 die Disproportionierungstendenz des Chlordioxids verschwindet, aber die Stabilität der Chlorit-Lösung jedenfalls für die Dauer der Oxidationsreaktion ausreichend gewährleistet bleibt. Erst bei pH-Werten unterhalb von 5,5 ist keine hinreichende Stabilität der Chlorit-Lösung mehr gegeben. Somit wird die Reaktionslösung möglichst rasch in einen pH-Wert-Bereich gebracht, in dem sowohl das Edukt (Chlorit) als auch das Produkt (Chlordioxid) stabil sind und die Oxidationsreaktion ohne störende Nebenreaktionen (weder als Zersetzung des Edukts Chlorit noch als Zersetzung des Produkts Chlordioxid) ablaufen kann. Höhere Temperaturen, die eine Chlorat-Bildung begünstigen, werden vermieden und ausreichend Oxidationsmittel wird zur Verfügung gestellt. Damit bildet sich nahezu kein Chlorat im Reaktionsgemisch, und das eingesetzte Chlorit wird nahezu quantitativ ins Chlordioxid überführt.

Zur Herstellung des wässrigen Reaktionsgemischs wird zweckmäßig eine Chloritlösung mit einer Lösung des Oxidationsmittels gemischt, wobei die für den Erfolg des Verfahrens wichtige rasche Einstellung des pH-Wertes dieses Gemischs mit Hilfe eines - zweckmäßig in gelöster Form vorliegenden - Protonendonators erfolgt, der den pH-Wert der Mischung absenkt. Dieser Protonendonator kann während des Mischvorganges den beiden Reaktanten zugesetzt werden, ist aber in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in der Lösung des Oxidationsmittels enthalten. Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist es dabei, daß einem Anwender ein aus zwei Komponenten bestehendes Reaktionsgebilde zur Verfügung gestellt werden kann und der Anwender diese Komponenten nur noch in einem vorgegebenen Verhältnis zu ver-

mischen braucht, um sich selbst jederzeit bei Bedarf eine frische chloratfreie Chlordioxid-Lösung herzustellen. Gegebenenfalls kann die das Oxidationsmittel und den Protonendonator enthaltende Komponente dabei auch in fester Form geliefert und vom Anwender in Lösung gebracht werden, was sich insbesondere dann anbietet, wenn die Lösung des Oxidationsmittels für sich nicht ausreichend lagerstabil gehalten werden kann, und was außerdem die Versandkosten verringert. Im Prinzip kann auch die Chloritlösung vom Anwender durch Auflösen von festem (mit Natriumchlorid stabilisierten) Natriumchlorit selbst hergestellt werden, was aber weniger zweckmäßig ist, weil festes Natriumchlorit den Vorschriften über Gefahrguttransporte unterliegt.

Die Konzentration des Chlorits und dementsprechend des Oxidationsmittels in der Reaktionslösung hat keinen Einfluß auf den Verfahrensverlauf. Allzu hohe Konzentrationen sollten jedoch vermieden werden, damit sich in der umgesetzten Lösung keine unzulässig hohe Konzentration an Chlordioxid ausbildet.

Als Oxidationsmittel werden Peroxodisulfate bevorzugt, aber andere halogenfreie Oxidationsmittel, wie Permanganate, Fentons Reagenz oder Ozon können Verwendung finden. Das Oxidationsmittel soll im wässrigen Reaktionsgemisch nach Art und Menge zur vollständigen Oxidation des Chlorits ausreichend sein und im stöchiometrischen Überschuß vorliegen. Es wird dann bei der Chlordioxid-Bildungsreaktion nicht vollständig verbraucht. Dies kann in vielen Anwendungsfällen günstig sein, insbesondere um Chlordioxid, das während des Einsatzes der Chlordioxid-Lösung z.B. durch in dem behandelten Wasser enthaltene organische Verunreinigungen reduziert wurde, mit dem überschüssigen Oxidationsmittel in situ zu reoxidieren, wodurch sich die Gesamtwirkung der Desinfektions- oder Aufbereitungslösung verbessert. Dies ist ein besonderer Zusatz-Vorteil der Erfindung, der bei dem bekannten Verfahren nicht zum Tragen kommt.

Als Protonendonator kommen für die Zwecke der Erfindung alle mit dem Oxidationsmittel und mit dem Chlorit verträglichen Substanzen in Betracht, die den pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Abgabe von aciden Protonen absenken vermögen. Typische Beispiele sind Natriumhydrogensulfat, Natriumdihydrogenphosphat und saure Salze wie Eisen (III)-Chlorid oder Aluminium-

chlorid.

Im weiteren Verfolg des Erfindungsgedankens ist es zweckmäßig, der wässrigen Chloritlösung oder der wässrigen Oxidationsmittellösung eine Puffersubstanz zuzusetzen, die im Reaktionsgemisch ein zwischen pH 5,5 und pH 9,5 wirksames Puffersystem ausbildet. Dadurch ergibt sich eine zusätzliche Stabilisierung des eingestellten pH-Wertes.

Unter dem Begriff "Puffersubstanz" werden hier alle Verbindungen verstanden, die durch Abgabe oder Aufnahme eines oder mehrerer Protonen die konjugierte Säure oder Base eines wirksamen Puffersystems bilden können, wobei das wirksame Puffersystem nicht mehr die Puffersubstanz selbst umfassen muß. Die Puffersubstanz reagiert im Reaktionsgemisch basisch, wenn sie in der Chloritlösung vorgelegt ist, und sauer, wenn sie in der Lösung des Oxidationsmittels vorgelegt ist. Ein Beispiel einer für die Zwecke der Erfindung gut geeigneten, in der Chloritlösung enthaltenen Puffersubstanz ist Natriumcarbonat, bei dem das Anion (CO_3^{2-}) unter Aufnahme eines bzw. zweier Protonen Hydrogencarbonat bzw. Kohlensäure bildet, also die konjugierte Base bzw. Säure eines Hydrogencarbonat/Kohlensäure-Puffers. Ein Beispiel für eine Puffersubstanz, die der Lösung des Oxidationsmittels zugesetzt werden kann, ist Natriumdihydrogenphosphat, das in dem Reaktionsgemisch einen Hydrogenphosphat/Dihydrogenphosphat-Puffer ausbildet. Auch andere Puffersysteme sind geeignet, sofern sie ein in dem erforderlichen pH-Bereich wirksames Puffersystem ausbilden und z.B. im Trinkwasser unbedenklich sind.

Eine besonders schnelle und vor allem eine vollständig quantitative Umsetzung des Chlorits zu Chlordioxid wird überraschenderweise erreicht, wenn in die Reaktionslösung zumindest katalytische Mengen von Ionen eines Übergangsmetalls eingebracht werden, vorzugsweise in Form von Silbersalzen, aber auch in Form von Eisensalzen, Mangansalzen oder (sofern für die anschließende Verwendung der Chlordioxid-Lösung tolerierbar) Kupfersalzen. Die Ursache dieser Wirkung wird momentan noch nicht genau verstanden, vermutlich greifen diese Ionen direkt in den Redox-Reaktionsmechanismus ein. Sie können dem Reaktionsgemisch im Prinzip zu jedem beliebigen Zeitpunkt zugesetzt werden, sich also beispielsweise auch bereits in der wässrigen Chlorit- oder Oxidationsmittellösung befinden. Eine spätere Zugabe der Ionen ist aber ebenso möglich. Gegebenenfalls begleitend entstehende

Fällungsprodukte (z.B. AgCl o. dgl.) im Reaktions- oder Produktgemisch, die sich durch eine Trübung bemerkbar machen können, lassen sich nach Erreichen eines ausreichenden Umsatzgrades auf übliche Weise abtrennen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

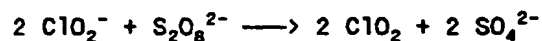
Beispiel 1

Herstellung einer wässrigen, Chlordioxidhaltigen Lösung

16,45 Gramm einer handelsüblichen wässrigen Natriumchlorit-Lösung mit einem Gehalt von 300 Gramm Natriumchlorit pro Liter Lösung (z.B. Degussa-Natriumchlorit 300 W) werden mit Wasser auf 900 ml verdünnt. 2 Gramm Natriumcarbonat werden zu dieser verdünnten Natriumchlorit-Lösung gegeben und darin aufgelöst. Die resultierende Lösung (Eduktlösung 1) besitzt einen pH-Wert von ca. 12.

5,33 Gramm Peroxidisulfat und 2,15 Gramm Natriumhydrogensulfat werden in 100 ml Wasser aufgelöst. Der pH-Wert der resultierenden Lösung (Eduktlösung 2) beträgt ca. 2.

Eduktlösung 2 wird zu Eduktlösung 1 hinzugegeben und mit dieser vermischt. Innerhalb einer Minute stellt sich ein pH-Wert von 7,5 ein. Dieser pH-Wert wird durch den entstehenden Natriumcarbonat/Kohlensäure-Puffer stabilisiert. Im wässrigen Reaktionsgemisch entwickelt sich gemäß



Chlordioxid.

Da keines der Edukte der angegebenen Reaktionsgleichung im Überschuß vorliegt, bedarf es zu ihrem vollständigen Umsatz ca. 12 Stunden. Nach der Reaktion liegen ca. 3 Gramm Chlordioxid pro Liter Lösung vor.

Beispiel 2**Herstellung einer wässrigen, Chlordioxidhaltigen Lösung**

Durchführung wie in Beispiel 1, jedoch werden zur Herstellung der Eduktlösung 1 5,04 g eines 80 Gew.% Natriumchlorit und 20 Gew.% Natriumchlorid enthaltenden Feststoffgemenges zunächst mit 2 g Natriumcarbonat und danach mit Wasser versetzt, bis das Gesamtvolumen 900 ml beträgt. Das Feststoffgemenge und das Natriumcarbonat lösen sich im Wasser auf, wobei sich in der resultierenden Lösung (Eduktlösung 1) ein pH-Wert von ca. 12 einstellt.

Beispiel 3**Katalytische Beschleunigung der Umsetzung**

Zum Vergleich wurde eine wässrige Chlordioxidhaltige Lösung zum einen in Abwesenheit (a) und zum anderen in Anwesenheit (b) von Ag^+ -Ionen hergestellt.

a) 2,81 g NaHSO_4 und 9,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ werden in 100 ml Wasser gelöst, wobei sich ein pH von ca. 2 einstellt. Die erhaltene Lösung wird mit 900 ml einer alkalischen Lösung (pH 12) versetzt, welche 3 g ClO_2^- und 2 g Na_2CO_3 enthält. In wenigen Sekunden stellt sich im Reaktionsgemisch ein pH zwischen 7 und 8 ein.

Nach 12 Tagen ist ein Umsatzgrad von 95%, bezogen auf das Chlorit, erreicht. Zur Umsatzentwicklung vgl. die nachfolgende Fig. 1.

b) Durchführung wie unter (a), jedoch werden zu dem Reaktionsgemisch sofort 35 mg AgNO_3 gegeben.

Nach 12 Tagen beträgt der Umsatzgrad 99,8%, bezogen auf das Chlorit. Zur Umsatzentwicklung vgl. die nachfolgende Fig. 1.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Chlordioxid enthaltenden, unmittelbar zur Wasseraufbereitung einsetzbaren Desinfektionslösung, indem eine wässrige Reaktionslösung aus Chlorit und halogenfreiem Oxidationsmittel, welche das Oxidationsmittel bis zum zweifachen der stöchiometrisch erforderlichen Menge enthält und auf einen pH-Wert zwischen 5,5 und 9,5 eingestellt ist, hergestellt und bei Raumtemperatur solange umgesetzt wird, bis das Chlorit zumindest nahezu vollständig zu Chlordioxid umgesetzt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zur Herstellung der Reaktionslösung eine wässrige Lösung des Chlorits mit einem pH-Wert oberhalb 9,5 und eine wässrige Lösung des Oxidationsmittels miteinander versetzt werden und die Oxidationsmittellösung einen Protonendonator zur Einstellung des pH-Wertes der Reaktionslösung auf einen pH-Wert zwischen 5,5 und 9,5, vorzugsweise zwischen 6 und 9 enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Oxidationsmittellösung Natriumperoxodisulfat als Oxidationsmittel und Natriumhydrogensulfat als Protonendonator enthält und das molare Verhältnis von Chlorit zu Peroxodisulfat zwischen 1 und 2, vorzugsweise zwischen 1,75 und 2 eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei der wässrigen Chloritlösung oder der wässrigen Oxidationsmittellösung eine Puffersubstanz zugesetzt wird, die in der Reaktionslösung ein zwischen pH 5,5 und pH 9,5 wirksames Puffersystem ausbildet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Chloritlösung Natriumcarbonat als Puffersubstanz enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Oxidationslösung Natriumdihydrogenphosphat als Puffersubstanz enthält.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Reaktionsgemisch eine katalytisch wirksame Menge an Ionen eines Übergangsmetalls, vorzugsweise Ag^+ -Ionen enthält.

1/1

